

УДК 542.61

## МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ: ИОН-СОЛЬВАТНАЯ ОБОЛОЧКА

И. В. Шаманин<sup>1</sup>, М. А. Казарян<sup>2</sup>, С. Н. Тимченко<sup>1</sup>, И. А. Ушаков<sup>1</sup>

*Проведены оценки значений собственных частот колебаний сольватной оболочки относительно иона в различных приближениях, описывающих систему: ион-сольватная оболочка. Результаты сравнения с экспериментом указывают на то, что наиболее подходящей является модель, в которой сольватированный ион рассматривается как сферический ротатор, образованный либо всей сольватной оболочкой, либо слоем молекул растворителя, прилегающим к внешней границе сольватной оболочки.*

**Ключевые слова:** раствор, ион, сольватная оболочка, колебания, собственная частота.

Эффективность возбуждения явления селективного дрейфа сольватированных катионов разных металлов в растворах смеси солей [1–3] под действием внешнего периодического электрического поля значительно возрастает в достаточно узких интервалах частот поля [4] и, вероятно, носит резонансный характер. Для определения интервалов резонансных частот необходимо выбрать удобную модель системы: ион-сольватная оболочка, которая дает возможность провести расчетные оценки и служит отправной точкой в построении более сложных моделей, учитывающих тонкие эффекты. В настоящей работе представлено и проанализировано несколько возможных моделей, одна из которых дает результат, согласующийся с экспериментальным.

*Сольватированный ион (кластер), как капля жидкости.* Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как каплю жидкости. Для колебаний капли относительно статического положения равновесия в предположении малости возмущений поля скоростей внутри

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Россия, Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: shiva@tpu.ru.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

капли и свободной поверхности собственные частоты можно определить по формуле [5]:

$$\nu_l^2 = \frac{\sigma_s}{\rho R_0^3} l(l-1)(l+2), \quad l = 2, 3, \dots,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $\sigma_s$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $R_0$  – радиус капли (кластера).

Чтобы определить коэффициент поверхностного натяжения, необходимо оценить работу, которую требуется совершить, чтобы создать поверхность, ограничивающую кластер. Выход молекулы растворителя на эту поверхность приводит к увеличению энергии кластера на энергию связи молекулы растворителя внутри кластера. Коэффициент поверхностного натяжения будет равен отношению этой энергии  $\varepsilon_{\text{св}}$  к площади поверхности сферы  $s$ , приходящейся на одну молекулу растворителя:

$$\sigma_s = \frac{\varepsilon_{\text{св}}}{s}.$$

Теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования нанометровых структур в полярных диэлектрических жидкостях под действием электрического поля [1] показали, что за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул воды возможно образование молекулярных мостиков в межэлектродном зазоре. При этом существует критическое электрическое поле  $E_{\text{кр}}$  для образования молекулярных мостиков. При  $E > E_{\text{кр}}$  поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении поля центрального иона. При  $E < E_{\text{кр}}$  тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Радиус кластера можно оценить из условия  $|E| = |E_{\text{кр}}|$  [1]. Данное условие означает, что при  $r = r_{\text{кл}}$  поле центрального иона “уравновешивается” противоположно направленным полем “мостиков” выстроившихся диполей. То есть “шуба” из выстроившихся диполей экранирует центральный ион.

На рис. 1 представлены распределения  $E_r(r)$  для разных ионов, находящихся в воде. Для проведения оценок далее будем считать радиус кластера  $R_0$  равным 0.2 мкм ( $E_r(r) = E_{\text{кр}}$ ). В пределах сферы радиусом  $R_0$  в нормальных условиях помещается  $9 \cdot 10^5$  молекул воды. Площадь поверхности сферы составляет  $50.24 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>, при этом на одну молекулу приходится  $s \approx 5.55 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

Для определения энергии связи молекулы растворителя внутри кластера можно предположить, что

- 1) она равна энергии связи диполя в электрическом поле центрального иона:

$$\varepsilon_{\text{св}} \sim p \cdot E,$$

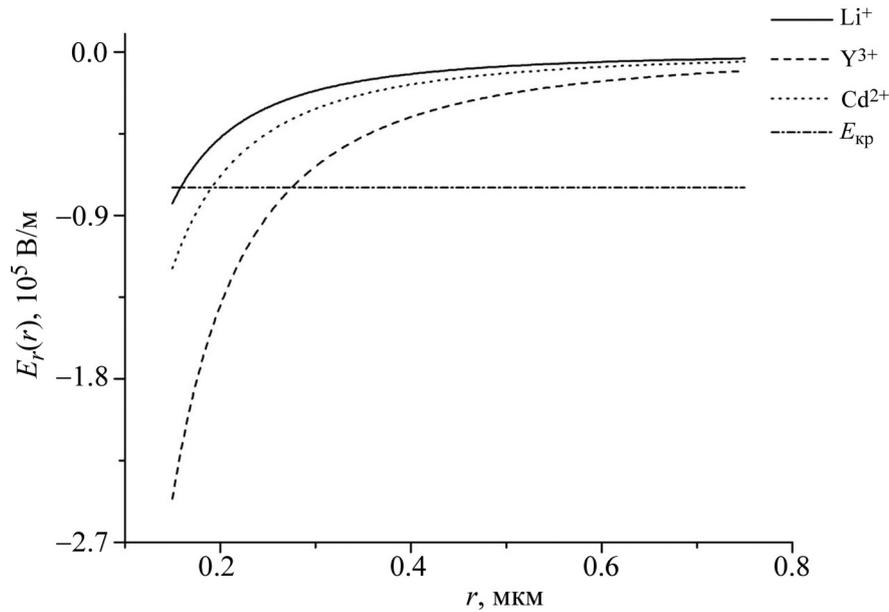


Рис. 1: Зависимости  $E_r(r)$  для катионов  $Li^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  для температуры 298 K и критическая напряженность поля  $E_{кр}$ .

где  $p$  – собственный дипольный момент молекулы растворителя,  $E$  – напряженность электрического поля в пределах радиуса кластера (см. рис. 1). Для собственного дипольного момента молекулы воды  $p = 6.2 \cdot 10^{-30}$  Кл·м энергия связи  $\varepsilon_{св}$  составит около  $10^{-24}$  Дж. Коэффициент поверхностного натяжения при этом  $\sigma_s \approx 2 \cdot 10^{-6}$  Дж/м<sup>2</sup>. Тогда собственная частота колебаний кластера как капли может достигать нескольких сотен кГц;

2) она равна энергии водородной связи в растворителе, приходящейся на одну молекулу растворителя. Энергия водородных связей в воде составляет 21 кДж/моль, следовательно, на одну молекулу растворителя приходится  $\varepsilon_{св} \approx 3.5 \cdot 10^{-20}$  Дж. Коэффициент поверхностного натяжения при этом  $\sigma_s \approx 0.063$  Дж/м<sup>2</sup>. Тогда собственная частота колебаний кластера как капли составит десятки МГц.

*Сольватированный ион (кластер), как сферический маятник.* Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как полую сферическую оболочку с внутренним радиусом  $R_1$ , внешним радиусом  $R_2$  и массой  $M$ . При этом полая сферическая оболочка может вращаться относительно оси, проходящей через ее геометрический центр. Оболочка соединена с этой осью упругой спиральной пружиной с жесткостью  $k$ , которая обеспечивает устойчивое положение оболочке. В данной модели кластер рассматривается как торсионный

сферический маятник. Жесткость пружины определяется энергией связи центрального иона с молекулами растворителя, расположенными на некотором удалении от него. Эти молекулы образуют первый радиус сольватации  $R_1$ , а их количество равно координационному числу  $N$  иона в заданном растворителе.

Частота собственных колебаний такого маятника определяется по формуле:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{J}},$$

где  $J$  – момент инерции маятника, значение которого определяется по формулам:

$$J = \frac{2}{5}MR_2^2 \quad \text{– для случая } R_2 \gg R_1;$$

$$J = \frac{2}{3}M \left( \frac{R_1 + R_2}{2} \right)^2 \quad \text{– для случая } R_2 \sim R_1.$$

Жесткость спиральной пружины  $k$  определяется из условия равенства двух работ  $A_1 = A_2$ .  $A_1$  – работа, которая совершается моментом сил, возникающим при отклонении от равновесного положения одной из сольватированных и ориентированных в поле иона молекул растворителя.  $A_2$  – работа, которую совершит возвращающая сила  $F$ , возникающая при деформации пружины  $\Delta l$ . Отклонение от равновесного положения одной из сольватированных молекул схематично изображено на рис. 2.

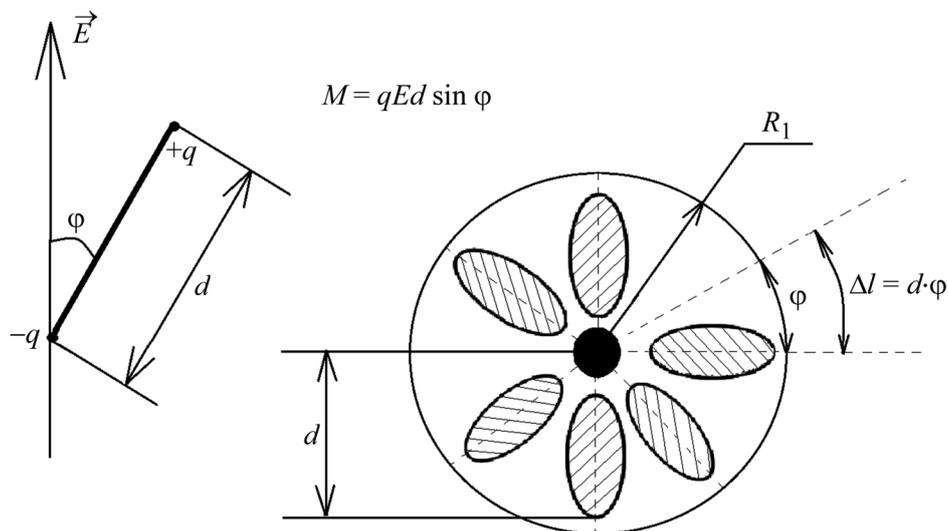


Рис. 2: Возникновение момента сил при отклонении от равновесного положения одной из сольватированных молекул растворителя.

При координационном числе  $N = 6$  в центрально-симметричном поле катиона ориентированы и находятся в пределах первого радиуса сольватации 6 молекул растворителя.

Деформация сольватной оболочки приводит к отклонению одной из молекул растворителя на угол  $\varphi$ . При этом возникающий момент сил составит  $M = p \cdot (E \cdot \sin \varphi)$ , где  $p$  – значение собственного дипольного момента молекулы растворителя,  $E$  – значение напряженности электрического поля, образованного центральным ионом, в пределах первого радиуса сольватации. Работа, совершаемая моментом сил, возвращающих одну молекулу растворителя в равновесное положение  $A_1 = M \cdot \varphi$ . Работа, совершаемая возвращающей силой  $F$ , составит  $A_2 = F \cdot d \cdot \varphi \cdot N$ , где  $d$  – длина диполя, образованного молекулой растворителя. При этом  $F = k \cdot \Delta l \cdot N = k \cdot (d \cdot \varphi) \cdot N$ . Формула для расчета значения жесткости спиральной пружины в системе измерения единиц СИ для случая, когда растворителем является вода, запишется в виде:

$$k \approx 6.33 \cdot 10^{-5} \frac{\sin \varphi}{\varphi}, \text{ Н/м.}$$

Для иона  $\text{Ca}^{2+}$  радиус  $r_i = 0.114 \cdot 10^{-9}$  м при координационном числе  $n = 6$  и  $r_i = 0.148 \cdot 10^{-9}$  м при координационном числе  $n = 12$ . При этом первый радиус сольватации составит  $R_1 = 0.229 \cdot 10^{-8}$  м для  $n = 6$  и  $R_1 = 0.324 \cdot 10^{-8}$  м для  $n = 12$ . Если считать, что внешний радиус  $R_2$  определяется из условия  $E_r(R_2) = E_{\text{кр}}$  и составляет 0.2 мкм, то масса торсионного сферического маятника будет равна  $M \approx 33.5 \cdot 10^{-18}$  кг. Если растворителем является вода, то молекулы воды будут ориентированы так, что к центральному иону  $\text{Ca}^{2+}$  ближе будут расположены атомы кислорода. Из-за существенной разницы в электроотрицательности водорода и кислорода у атома кислорода в молекуле воды возникает значительный отрицательный частичный заряд  $q = -0.66e$ . В результате отклонения одной молекулы воды от равновесного положения в сольватной оболочке в пределах первого радиуса сольватации для сольватированного иона  $\text{Ca}^{2+}$  значение жесткости составит  $k = 55 \cdot 10^{-6}$  Н/м. Тогда собственная частота колебаний кластера как торсионного сферического маятника составит около 7 ТГц.

*Сольватированный ион (кластер), как сферический ротатор.* Будем рассматривать кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, как полую сферическую оболочку с внутренним радиусом  $R_1$ , внешним радиусом  $R_2$  ( $R_2 > R_1$ ) и массой  $M$ . Внутри полости расположен центральный ион.

Объем полости очень мал по сравнению с объемом всего кластера, имеющего радиус  $R_2$ . При этом полая сферическая оболочка может вращаться относительно центра масс кластера, который практически совпадает с геометрическим центром сферической оболочки, поскольку масса оболочки  $M$  значительно превосходит массу центрального

иона  $m_i$ . Собственные частоты для такой системы можно определить по формуле [6]:

$$\nu_l = \frac{h}{8\pi^2 J} l(l+1), \quad l = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $J = MR_2^2$  – момент инерции ротатора.

В зависимости от значения  $R_2$ , которое в свою очередь определяет значение  $M$ , собственные частоты изменяются от единиц Гц для кластера с радиусом  $R_2 \sim 0.1$  мкм до десяти МГц для кластера, сольватная оболочка которого образована 12 молекулами воды. Эксперименты по разделению сольватированных катионов свинца и церия в азотно-кислых водных растворах под действием внешнего электрического поля [1, 2] при концентрациях солей металлов 0.1 г/л в условиях электроизоляции от раствора электродов, формирующих поле, показывают, что воздействие поля частотой 100 Гц при напряженности около 80 В/см обеспечивает устойчивую сепарацию катионных аквакомплексов. Максимальный коэффициент разделения при этом составляет 1.054. Таким образом, для описания процесса возбуждения вращательно-поступательного движения сольватированного иона под действием внешнего электрического поля пригодна модель сольватированного иона (кластера), как сферического ротатора.

*Выводы.* Собственные частоты колебаний иона в растворе соли в полярной диэлектрической жидкости находятся в интервале от десятков Гц до единиц кГц и соответствуют двум возможным моделям сольватированного иона:

1) масса сольватной оболочки не превышает значения  $10^{-22}$  кг, внешний радиус оболочки не превышает значения 0.05 мкм, что на порядок больше первого радиуса сольватации. В случае, если сольвент – вода, в пределах сольватной оболочки находится до  $10^4$  молекул воды. Собственные частоты ротатора при этом составят десятки Гц;

2) во вращательном движении принимают участие только относительно подвижные молекулы растворителя, не сильно связанные электрическим полем центрального иона и непосредственно прилегающие к поверхности с радиусом  $R_2$ . Значение  $R_2$  определяется из условия  $E_r(R_2) = E_{кр}$ . Общее число таких подвижных молекул значительно меньше числа молекул растворителя, ассоциированных вокруг центрального иона. Масса такого сферического ротатора, образованного слоем молекул растворителя, прилегающим к внешней границе сольватной оболочки, не превышает  $10^{-23}$  кг (350...400 молекул воды). Собственные частоты ротатора при этом составят единицы кГц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Казарян, И. В. Ломов, И. В. Шаманин, *Электрофизика структурированных растворов солей в жидких полярных диэлектриках* (М., Физматлит, 2011).
- [2] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 28 (2005).
- [3] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 23 (2006).
- [4] I. V. Shamanin, M. A. Kazaryan, Proceedings of the 13th Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases (SPLG 2015). Bariloche, Argentina, June 7th to 11th, 2015 (National Atomic Energy Commission of Argentina), pp. 255–269.
- [5] И. А. Луковский, М. А. Чернова, *Акустический вестник* **14**(3), 23 (2011).
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Краткий курс теоретической физики: учебное пособие* (М., Наука, 1972).

Поступила в редакцию 1 сентября 2016 г.